PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-234890

(43) Date of publication of application: 23.08.1994

(51)Int.Cl.

CO8L 23/04 CO8K 5/20

(21)Application number : 05-044520

(71)Applicant: NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

08.02.1993

(72)Inventor: IKEDA NAOKI

YANA YOSHITAKA KAWAHARA YASUYUKI MIZOGUCHI KAZUAKI SADAMITSU KIYOSHI YOSHIMURA MASAFUMI

KITAGAWA HIROSHI

(54) POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyethylene resin composition comprising a polyethylene resin, a specific polycarboxylic acid amide compound and a polyamine amide compound or a polyamino acid amide compound, excellent in moldability, transparency, etc., and useful for containers, toys, cosmetics, etc.

CONSTITUTION: The polyethtylene resin composition comprises (A) 100 pts.wt. polyethylene resin and (B) 0.01-2 pts.wt. one kind or more of compounds selected from (i) a polycarboxylic acid amide compound of formula I [R1 is 1-24C (un)saturated aliphatic, alicyclic, aromatic carboxylic acid residue; R2 is 1-18C alkyl, etc.; m is 2-6] (e.g. adipic acid dicyclohexylamide), (ii) a polyamine amide compound of formula II (R9 is 1-28C aliphatic, aromatic amine residue; r is 2-6; R10 is the same as R2), and (iii) a polyamino acid amide compound of formula III [R11 is 1-15C (un)saturated aliphatic, alicyclic or aromatic amino acid residue; s, t are 1-5; R12, R13 are the same as R2].

R. CCONERSI.

K1- (NECOE'S).

Π

 $(R^{12}CONB)_{1} - R^{13} + (CONBR^{12})_{1}$

Dì

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3401818 [Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出類公開番号

特開平6-234890

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.CL⁵

識別記号

庁内整理番号

技術表示管所

C08L 23/04

KEW 7107-4J

C 0 8 K 5/20

審査請求 未請求 請求項の数 J FD (全 14 頁)

(71)出題人 000191250 (21)出類巻号 特類平5-44520 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭岛矢全町13番地 (22)出頭日 平成5年(1993)2月8日 (72)発明者 池田 直紀 京都府京都市代見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内 (72) 発明者 梁 吉幸 京都府京都市代見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内 (72)発明者 川原 康行 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 結晶性が大幅に改善された新規有用なポリエチレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリエチレン系樹脂、並びにポリカルボン酸 系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物又はポリア ミノ酸系アミド化合物より選ばれる1種又は2種以上の アミド化合物を含有する。 (2)

特闘平6-234890

【特許請求の範囲】

【語求項1】 ポリエチレン系樹脂。並びに一般式 (1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物。一般 式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般 * る群から選ばれる! 種若しくは2種以上のアミド系化台 物を含有することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成 物。

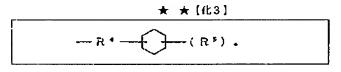
[(1)]

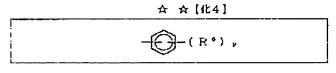
式(3)で表されるポリアミノ酸系アミド化合物よりな*

 $R^{\perp} - (CONHR^{2})_{m} \qquad (1)$

【式中、R*は炭素敷1~24の飽和又は不飽和の脂肪 10%炭素敷3~12のシクロアルキル基。フェニル甚。ナフ族、脂環族又は芳香族のカルボン酸残基を表す。R*は チル基、アントリル基、炭素敷1~18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、※ 【化2】

—(R').





又は

で示される基を表す。mは2~6の整数を示す。R1、R1、R1、R1、R1は同一又は異なって、炭素数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキシル基、エステル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表 *

* す。R1、R1は炭素数1~4の直鎖状或いは分岐鎖状の アルキレン基を表す。n. pはチャ1~5の整数を示 す。o、qはチャ0~5の整数を示す。] 【化6】

R** (NHCOR**), (2)

[式中、R*は炭素数1~28の脂環族又は芳香族のア 40%けるR*と同義である。] ミン残基(但し、キシリレンジアミン残基を除く)を表 【化7】 す。rは2~6の整数を示す。R**は一般式(1)にお※

 $(R^{12}CONH) \cdot -R^{11} - (CONHR^{13}) \cdot (3)$

 【式中、R***は炭素数1~15の飽和又は不飽和の脂肪
 下である。)。R***、

 族、脂環族又は芳香族のアミン酸残基を表す。s. tは
 R*と同義であって、原 夫々1~5の整数を示す(但し、s+tは2以上、6以 50 【発明の詳細な説明】

下である。)。R**、R**は美ャー般式(1)におけるR*と同義であって、同一又は異なっていてもよい。]
【発明の詳細な説明】

(3)

特闘平6-234890

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性の改善されたボ リエチレン系樹脂組成物に関する。

3

[0002]

【従来の技術】ポリエチレンは、電気的性質、機械的性 質。加工性等に優れ、かつ安価なため、射出成形。中空 成形、フイルム、シート、バイブ、電線被覆、圧縮成形 等の素材として、様々な分野に応用されている。

【0003】当該樹脂には近年、その用途、需要の拡大 に伴い、更に高い性能、特殊な性能が要求されつつあ る。かかる性能として、具体的には強度、透明性、高速 加工性等が挙げられる。

【0004】上記性能の改善方法として、これまで結晶 性の改良に関する種々の試みが行われてきた。例えば、 カルボン酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属塩、芳香 族リン酸の金属塩、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩や金 層塩、ソルビトール誘導体等の樹脂改質剤を添加する方 法が知られている。

【0005】しかし、これらの化合物は、改質効果が不 十分であったり、樹脂改質剤そのものの耐熱性が低く、 見には樹脂の劣化を促進する等の問題点を有しており、* *尚、改善の余地が認められる。

[0006]

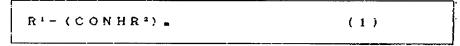
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の樹脂 改質剤の問題点を解消し、結晶性のより向上した新規有 用なポリエチレン組成物を提案することを目的とする。 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現 状に鑑み、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結 杲、ポリエチレンに対し、特定の構造を有するアミド系 10 化合物を配合することにより所期の効果が得られること を見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに 至った。

【0008】即ち、本発明に係るポリエチレン系樹脂組 成物は、ポリエチレン系樹脂、並びに一般式(1)で表 されるポリカルボン酸系アミド化合物。一般式(2)で 表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式(3)で 表されるポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選 ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有す ることを特徴とする。

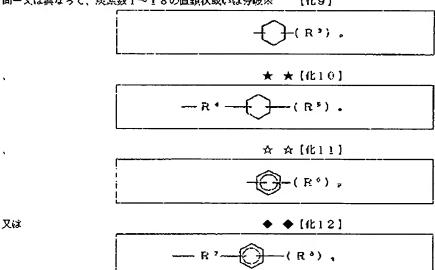
[0009]

[ft8]



[式中、R1は炭素数1~24の飽和又は不飽和の脂肪 族、脂環族又は芳香族のカルボン酸残基を表す。R'は 同一又は異なって、炭素数1~18の直鎖状或いは分岐※ ※鎖状のアルキル墓、炭素数3~12のシクロアルキル 基。フェニル基。ナフチル基、アントリル基、

[化9]



で示される基を表す。mは2~6の整数を示す。R1. R'、R'、R'は同一又は異なって、炭素数1~18の

シル基、エステル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表 す。R1 R1は炭素数1~4の直鎖状或いは分岐鎖状の アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキ「50」アルキレン基を表す。 n. p は矢々 1 ~ 5 の整数を示

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=image/gif&N0401=/NS... 4/4/2006

(4) 特開平6-234890

ず。 o 、q は夫々() ~ 5 の整数を示す。]

* [化13]

[0010]

(2) R ... (NHCOR 10),

「式中、R'は炭素数1~28の脂環族又は芳香族のア ミン残基(但し、キシリレンジアミン残基を除く)を表 ※けるR'と同義である。]

[0011]

す。 rは2~6の整数を示す。R™は一般式(1)にお※

[化14]

【化15】

(RIZCONH) .- RII- (CONHRIZ) . (3)

[式中、R**は炭素数1~15の飽和又は不飽和の脂肪 族、脂環族又は芳香族のアミノ酸残墓を表す。 s. tは 夫々1~5の整数を示す(但し、s+tは2以上、6以) 下である。)。R**、R**は矢ャー般式(1)における★

★Riと同義であって、同一又は異なっていてもよい。] 【0012】一般式(1)で示されるアミド系化合物 は、一般式(la)

 $-(R^2)_{\alpha}$ (4)

[式中、R1及びkは前記と同義である。] で表される 脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はそ☆

☆れらの無水物と一般式(1b) [化16]

(5)

[式中、R*は前記と同義である。] で表される 1 種若 ンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより 容易に調製することができる。

【0013】脂肪族ポリカルボン酸としては、マロン 酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク 酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3、3-ジメチ ルグルタル酸。アジピン酸、ピヌリン酸、スペリン酸、 アゼライン酸。セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、 1、14-テトラデカン二酸、1、18-オクタデカン 二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリ ル酸。プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン 40 - (コハク酸) - 3 - メチルー 3 - シクロヘキセンー 酸、エタンテトラカルボン酸、プロバンテトラカルボン 酸、ベンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン 酸(特に1,2、3,4-ブタンテトラカルボン酸、以 下「BTC」と略記する。)、ドデカンテトラカルボン 酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカ ルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、 エチレングリコールビス (B-アミノエチルエーテル) N、N, N'、N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五 酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N。

オールーN, N、N', N'-四酢酸、1, 2-ジアミ しくは2 種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミ 30 ノブロバン-N、N、N、N、-四酢酸、トリエチレ ンテトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸。1.6 - ヘキサンジアミン四酢酸、N - (2 - カルボキシエチ ル) イミノ二酢酸等が例示される。

【0014】脂環族ポリカルボン酸は、1,2-シクロ ヘキサンジカルボン酸、1、4-シクロヘキサンジカル ボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、シクロヘキサ ントリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シ クロベンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラ カルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5 1、2-ジカルボン酸(以下「SMSD」と略記す る。)、ビシクロ[2.2.2]オクター7ーエンー 2、3,5,6-テトラカルボン酸。シクロヘキサンヘ キサカルボン酸、5,6、9,10 -テトラカルボキ シトリシクロ[6.2.2.0***] ドデカー2, 11 ージエン及びその低級アルキル置換体(例えば3位、8 位、11位又は12位のメチル置換体)、1,2-シク ロヘキサンジアミン四酢酸、2,3、5-トリカルボキ シシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセ N' N' - 三酢酸、1、3 - ジアミノプロパン - 2 - 50 ン - 1 , 2 , 3 - トリカルボン酸、3 . 5 , 6 - トリカ

ルボキシノルボネンー2ー酢酸、チオピス(ノルボネン -2、3-ジカルボン酸) ビシクロ[4.2.0]オ クタン-3,4、7,8-テトラカルボン酸、1、1 ービシクロプロパンー2、21,3、31ーテトラカル ボン酸、1,2-ビス(2、3-ジメチル-2、3-ジ カルボキシシクロブチル)エタン、ピラジンー2、3、 5、6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4.2.2. (): ')] デカン-9-エン-3、4、7、8-テトラカ ルボン酸、3、4-ジカルボキシ-1、2、3、4-テ トラヒドロートーナフタレンコハク酸(以下「TDA」 と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば1 位、5位、6位又は7位のメチル置換体)、2、3, 4. 5, 6, 7、12, 13-オクタヒドロフェナント レン-3, 4.5,6-テトラカルボン酸等が倒示され る。

7

【0015】芳香族ポリカルボン酸としては、p-フェ ニレン二酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、 4 - tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5 - tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1,8-ナフタル 酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタ、20 ルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルア レンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、 ジフェン酸、3、3、-ビフェニルジカルボン酸、4, 4. - ピフェニルジカルボン酸、4、4. - ピナフチル ジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メター ン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2、2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロバン、2、2-ビ ス(4-カルボキシフェニル) プロパン、3、3、-ス ルホニルジ安息香酸、4、4 - スルホニルジ安息香 酸 3,3 - オキシジ安息香酸、4,4 - オキシジ 安息香酸、3、3 ーカルボニルジ安息香酸、4、4 カルボニルジ安息香酸。3.3 - チオジ安息香酸、 4.4 - チオジ安息香酸 4.4 - (p-フェニレ ンジオキシ) ジ安息香酸 4,4 - イソフタロイルジ*

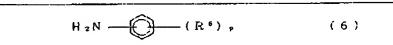
* 安息香酸、4、4 ーテレフタロイルジ安息香酸、ジチ オサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテト ラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフ ェニルテトラカルボン酸、ピフェニルエーテルテトラカ ルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、ジ フェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカル ボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4,4~-ジナ フタル酸、ベンジジンー3、31 -ジカルボキシルー N、N°-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン 19 酸 アントラセンテトラカルボン酸 フタロシアニンテ トラカルボン酸、エチレングリコールートリメリット酸 ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリンー トリメリット酸トリエステル等が例示される。

8

【0016】脂肪族モノアミンとしては、メチルアミ ン。エチルアミン、プロビルアミン。イソプロビルアミ ン。n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチル アミン、第3プチルアミン、n-アミルアミン、第3ア ミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン。カーオ クチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチ ミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシ ルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、 ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン等が例示され

【0017】脂類族モノアミンとしては、シクロプロピ ルアミン、シクロプチルアミン、シクロペンチルアミ ン、シクロヘキシルアミン、シクロヘブチルアミン、シ クロオクチルアミン、シクロドデシルアミン、アミノデ カリン等の他。一般式(4)又は一般式(5)で表され 30 る化合物が挙げられる。

[0018] [化17]



[式中、R1は炭素数1~18のアルキル幕。シクロア ルキル基、フェニル基、アルコキシル基、エステル基、 示す。]

【0019】一般式(4)で表される脂環族モノアミン としては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロ ヘキシルアミン。プロピルシクロヘキシルアミン。イソ プロビルシクロヘキシルアミン、tertーブチルシクロヘ キシルアミン。n-ブチルシクロヘキシルアミン。イソ ブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキ シルアミン、ユーアミルシクロヘキシルアミン、イソア ミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシ

ルシクロヘキシルアミン。ヘプチルシクロヘキシルアミ ン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキ ハロゲン原子又はニトロ基を表す。nは1~5の整数を 40 シルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシル シクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミ ン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシ クロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、 ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキ シルアミン、ジイソプロビルシクロヘキシルアミン、ジ -n-ブチルシクロヘキシルアミン。ジーsec-ブチル シクロヘキシルアミン、ジーtertープチルシクロヘキシ ルアミン、ジーローアミルシクロヘキシルアミン、ジー tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロ ルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシー50 ヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、ト

特関平6-234890

リエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘ キシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミ ン、トリーn - プチルシクロヘキシルアミン、トリーsel cープチルシクロヘキシルアミン、トリーterτープチル シクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミ ン。エトキシシクロヘキシルアミン。プトキシシクロヘ キシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジェー トキシシクロヘキシルアミン、ジーn-ブトキシシクロ ヘキシルアミン、ジーsecーブトキシシクロヘキシルア ミン、ジーtert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリ 10 【0020】 **メトキシシクロヘキシルアミン、トリーカーブトキシシ***

* クロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジ クロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキ シルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、プロモ シクロヘキシルアミン、ジブロモシクロヘキシルアミ ン、トリプロモシクロヘキシルアミン、ニトロシクロヘ キシルアミン、ジニトロシクロヘキシルアミン、メトキ シカルボニルシクロヘキシルアミン。エトキシカルボニ ルシクロヘキシルアミン。プトキシカルボニルシクロヘ キシルアミン等が例示される。

19

(£18)

$$H_2N - R^7 - (R^6)$$
, (7)

[式中、R1は炭素数1~4の直鎖状又は分歧鎖状のア ルキレン基を表す。R'は一般式(4)におけるR'と同 载である。oは0~5の整数を示す。]

【0021】一般式 (5) で表される脂環族モノアミン ヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチル アミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メト キシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキ シルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルア ミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシ クロヘキシルメチルアミン、αーシクロヘキシルエチル アミン、β-シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシ※

※ クロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシル エチルアミン。クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジ クロロシクロヘキシルエチルアミン、α-シクロヘキシ ルプロピルアミン、βーシクロヘキシルプロピルアミ としては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロ 20 ン、ャーシクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロ ヘキシルプロビルアミン等が例示される。

> 【0022】芳香族モノアミンとしては、アニリン、1 ーナフチルアミン、2ーナフチルアミン、1ーアミノア ントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアン トラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表さ れる化合物が挙げられる。

[(12)

「式中、R°は一般式(4)におけるR'と同義である。 pは1~5の整数を示す。】

【0023】一般式(6)で豪される芳香族モノアミン としては、トルイジン、エチルアニリン、プロビルアニ リン、クミジン、tertープチルアニリン、nープチルア ニリン、イソプチルアニリン、secープチルアニリン。 n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミ ルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリ ン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニ 40 エステル、アミノ安息呑酸エチルエステル、アミノ安息 リン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシル アニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニ ル、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピル アニリン、ジイソプロピルアニリン、ジーカーブチルア ニリン、ジーsecープチルアニリン、ジーtertープチル ★

★アニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、 トリプロピルアニリン、トリーtertープチルアニリン、 アニシジン、エトキシアニリン、プトキシアニリン、ジ **メトキシアニリン、ジェトキシアニリン、トリメトキシ** アニリン、トリーカープトキシアニリン、クロロアニリ ン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、プロモア ニリン、ジブロモアニリン。トリプロモアニリン。ニト ロアニリン、ジニトロアニリン、アミノ安息香酸メチル 香酸プロピルエステル、アミノ安息香酸イソプロビルエ ステル、アミノ安息香酸プチルエステル、アミノ安息香 酸イソブチルエステル等が例示される。

[0024][(£20)

(9)

[式中、R'は一般式(5)におけるR'と同義である。 50 R'は一般式(4)におけるR'と同義である。qは()~

(7)

特闘平6-234890

11

5の整数を示す。]

【0025】一般式(7)で表される芳香族モノアミン としては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジ **メチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、ヌ** トキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメ トキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロ ロベンジルアミン、カーフェニルエチルアミン、B-フ **ェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、** ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチ ルプロピルアミン、βーフェニルプロピルアミン、γー フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミ ン等が例示される。

* うち、より効果の高い化合物として、アジピン酸ジシク ロヘキシルアミド、アジビン酸ビス(2,6-ジメチル アニリド)、アジピン酸ビス(1-ナフチルアミド)、 スペリン酸ビス(2,4、6-トリメチルアニリド)、 4、4 - シフェニルエーテルジカルボン酸ビス(n-オクチルアミド)、BTCテトラシクロペンチルアミ ド、BTCテトラシクロヘキシルアミド、BTCテトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)、SMSDテトラ シクロヘキシルアミド、TDAテトラシクロヘキシルア ルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、α-フェニ 10 ミド、TDAテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミ ド)等が例示される。

12

【0027】一般式(2)で示されるポリアミン系アミ ド化合物は、下記一般式(2a)

[ft21]

【0026】一般式(1)で衰されるアミド系化合物の*

HOOC -- (R°), (10)

[式中、R'及びpは前記と同義である。] で表される * [ft22] 脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b) ※26

> HOOC - R'-(R'). (11)

[式中、R¹⁰は前記と同義である。] で表される1種若 しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカル ボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することに より容易に顕製することができる。

【0028】脂環族ポリアミンとしては、1,2-ジア ミノシクロヘキサン、1、4-ジアミノシクロヘキサ ン、4、4 ージアミノジシクロヘキシル、4、4 ー ジアミノー3、3 ージメチルジシクロヘキシル、4。 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4.4'-ジ アミノー3, 3'ージメチルジシクロヘキシルメタン、 1、3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1、4 ービス (アミノメチル) シクロヘキサン、イソフォロン ジアミン、メンセンジアミン、メラミン、2,4、6-トリアミノビリミジン、1、3、5-トリアミノシクロ ヘキサン、1、2、4-トリアミノシクロヘキサン、 される。

【0029】芳香族ポリアミンとしては、0-フェニレ ンジアミン、m‐フェニレンジアミン、p‐フェニレン ジアミン、2、3ージアミノトルエン、2、4ージアミ ノトルエン、2、6ージアミノトルエン、3,4ージア ミノトルエン、4、6ージメチルー血ーフェニレンジア ミン、2,5-ジメチルーローフェニレンジアミン、 4. 5-ジメチルーローフェニレンジアミン、2. 4-ジアミノメシチレン、2、3-ジアミノビリジン、2, 6-ジアミノビリジン、3、4-ジアミノビリジン、 50 フェニルプロビル)ペンゼン、1、4-ビス(4-アミ

1、5-ジアミノナフタレン、1、8-ジアミノナフタ レン、2、3-ジアミノナフタレン、2、3-ジアミノ ナフタレン、9、10-ジアミノフェナントレン、3, 31、5,51ーテトラメチルベンジジン、3、31-ジメチルー4、4°ージアミノピフェニル、3、3°ー 30 ジメトキシー4、4 ージアミノビフェニル、4、4 ージアミノジフェニルメタン、3,3'ージアミノジフ ェニルメタン、3、4、-ジアミノジフェニルメタン、 4、4゜ーメチレンジーoートルイジン、4,4゜ーメ チレンジー2、6ーキシリジン、4、4、-メチレンジ -2、6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノー 1、2-ジフェニルエタン、4、4、-ジアミノ-2、 2、-ジメチルピペンジル、4、4、-ジアミノスチル ベン、3,4"ージアミノー2,2ージフェニルプロパ ン、4、4、-ジアミノ-2、2-ジフェニルプロバ 1. 2, 4, 5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示 46 ン. 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3、4' ージアミノジフェニルエーテル、4、4~-チオジアニ リン、2、2、-ジチオジアニリン、4、4、-ジチオ ジアニリン、3、3、-ジアミノジフェニルスルフォ ン、4,4°-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 31 -ジアミノベンゾフェノン、4、41 -ジアミノベ ンゾフェノン、4, 4°-ジアミノベンズアニリド、o ートリジンスルホン、2、7ージアミノフルオレン、 3. 7-ジアミノー2-メトキシフルオレン、ピスーロ ーアミノフェニルアニリン、1,3-ビス(4-アミノ

13

ノフェニルプロビル) ベンゼン、1、3-ビス(4-ア ミノフェノキシ) ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ フェノキシ) ベンゼン、4、4 ーピス (4ーアミノフ ェノキシ〉ピフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノ キシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノフ ェノキシ) フェニル] スルホン、9、9-ビス (4-ア ミノフェニル) フルオレン、1,2、4,5-テトラア ミノベンゼン、1、3、5-トリアミノベンゼン、1、 2、4-トリアミノベンゼン、パラローズアニリン、 2.4,6-トリアミノフェノール.3,3 -ジアミ 10 アントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(1 ノベンジジン、トリス (4-アミノフェニル) メタン等 が例示される。但し、キシリレンジアミンは所定の効果 が得られないために除外する。

【0030】脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、ブ ロビオン酸、酪酸、舌草酸、カプロン酸、エナント酸、 カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル 酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタ デシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン 酸、ノナデカン酸等が例示れる。

ロバンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペ ンタンカルボン酸、シクロヘキザンカルボン酸。シクロ ヘプタンカルボン酸、メチルシクロペンタンカルボン 酸、フェニルシクロペンタンカルボン酸、メチルシクロ ヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式 (9)で表される化合物が挙げられる。

[0032]

【化19】 [式中、R'は炭素数1~18のアルキル 基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキシル基、 エステル基、ハロゲン原子又はニトロ甚を表す。nは1 30 る。qは0~5の整数を示す。] ~5の整数を示す。]

【0033】一般式(8)で表される脂環族モノカルボ ン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸。エチ ルシクロヘキサンカルボン酸、プロビルシクロヘキサン カルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸。ベンチ ルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサン カルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸。クロ ロシクロヘキサンカルボン酸、プロモシクロヘキサンカ ルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸。ジーte ヘキサンカルボン酸、エトキシシクロヘキサンカルボン 酸、ニトロシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシク ロヘキサンカルボン酸、ジエトキシシクロヘキサンカル ボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、ジブロモ シクロヘキサンカルボン酸。ジニトロシクロヘキサンカ ルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸。トリ メトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシク ロヘキザンカルボン酸、トリプロモシクロヘキサンカル ボン酸等が例示される。

[0034]

【化20】 【式中、R1は炭素数1~4の直鎖状又は分 岐鎖状のアルキレン基を表す。R1は一般式(8)にお けるR'と同義である。oは()~5の整数を示す。] 【0035】一般式(9)で表される脂環族モノカルボ ン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキ シル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシ ルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。 【0036】芳香族モノカルボン酸としては、安息香 酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、9-カルボキシ

14

[0037]

【化21】 [式中、R°は一般式(8)におけるR'と同 载である。pは1~5の整数を示す。]

1)で表される化合物が挙げられる。

【0038】一般式(10)で表される芳香族モノカル ボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、ブ ロビル安息香酸、ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安 息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニ ル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香 【0031】脂環終モノカルボン酸としては、シクロプ 26 酸. プロモ妄息香酸、メトキシ妄息香酸、エトキシ妄息 香酸、ニトロ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジーtert-ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息 香酸、ジクロロ安息香酸、ジブロモ安息香酸、ジニトロ 安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香 酸、トリエトキシ安息香酸、トリプロモ安息香酸等が例 示される。

[0039]

【化22】 [式中、R'は一般式 (9) におけるR'と同 莪である。Rºは一般式(8)におけるR¹と同義であ

【0040】一般式(11)で豪される芳香族モノカル ボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、 メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニ ル酪酸等が例示される。

【0041】一般式(2)で表されるアミド系化合物の うち、より効果の高い化合物として、N. N. - ビス (n-ヘプタノイル)-1、4-ジアミノシクロヘキサ ン、N, N - ビス (4 - メチルベンゾイル) - 1, 4 ージアミノシクロヘキサン、N, N' ージシクロヘキシ n-ブチルシクロヘキザンカルボン酸。メトキシシクロ 40 ルカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ ベンゾイルー4、41 ージアミノジフェニルメタン等が 例示される。

> 【10042】一般式(3)で示されるポリアミノ酸系ア ミド化合物は、下記一般式 (3 a)

> 【化27】 [式中、R", q、r及びq+rは前記と同 義である。〕で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族 のポリアミノ酸と一般式 (3))

【化28】 【式中、R**は前記と同義である。】で表さ れる1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族 59 のモノアミン及び一般式(3c)

(9)

【化29】 [式中、R"は前記と同義である。〕で衰さ れる1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族 のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化 することにより容易に調製することができる。

【0043】脂肪族ポリアミノカルボン酸としては、ア ミノ酢酸、α-アミノプロピオン酸、β-アミノプロピ オン酸、α-アミノアクリル酸、α-アミノ酪酸、β-アミノ酪酸、τ-アミノ酪酸、α-アミノーα-メチル 酪酸、アーアミノーαーメチレン酪酸、αーアミノイソ 酪酸、β-アミノイン酪酸、α-アミノーn-吉草酸、 10 原斜であるモノアミンは一般式(1)で示されるアミド δ-アミノ-n-吉草酸、β-アミノクロトン酸、α-アミノーβーメチル吉草酸、αーアミノイン吉草酸、2 -アミノー4-ベンテノイック酸、α-アミノーn-カ プロン酸、6-アミノカプロン酸、α-アミノイソカブ ロン酸、アーアミノヘブタン酸、αーアミノーαーカブ リル酸、8-アミノカブリル酸、9-アミノノナン酸、 11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、 2-アミノアジビン酸、アルギニン、アスパラギン、ア スパラギン酸、シスチン、グルタミン酸、グルタミン、 スチン、アミノマロン酸等が例示される。

【0044】脂環族ポリアミノカルボン酸としては、1 -アミノシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノシクロ ヘキサンカルボン酸、3-アミノシクロヘキサンカルボ ン酸、4-アミノシクロヘキサンカルポン酸、p-アミ ノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3、5-ジアミノシクロヘキ サンカルボン酸。1-アミノー1、3-シクロヘキサン ジカルボン酸等が例示される。

ーアミノフェニル酢酸、α-アミノ-B-フェニルプロ ピオン酸、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸、3 ーアミノー3-フェニルプロピオン酸。α-アミノ桂皮 酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、 p-アミノ妄息香酸、2-アミノー4-メチル安息香 酸、2-アミノー6-メチル安息香酸、3-アミノー4 ーメチル安息香酸、2ーアミノー3-メチル安息香酸、 2-アミノー5-メチル安息香酸、4-アミノー2-メ チル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノー3ーメトキシ安息香酸、3ーアミノー4ーメト キシ安息香酸。4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4 ーアミノー3ーメトキシ安息香酸、2ーアミノー4,5 ージメトキシ安息香酸、o-アミノフェニル酢酸、血ー アミノフェニル酢酸、p-アミノフェニル酢酸、4-(4-アミノフェニル) 酪酸、4-アミノメチル安息香 酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、0-アミノ桂皮 酸、m-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ 馬尿酸、2-アミノー1-ナフトエ酸、3-アミノー1 ーナフトエ酸、4-アミノー1ーナフトエ酸、5-アミ 50 等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することがで

ノー1ーナフトエ酸、6-アミノー1-ナフトエ酸、7 -アミノー!-ナフトエ酸. 8-アミノー!-ナフトエ 酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナ フトエ酸、4-アミノー2-ナフトエ酸、5-アミノー 2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-ア ミノー2ーナフトエ酸、8-アミノー2ーナフトエ酸、 3、5-ジアミノ安息香酸、4、4、-ジアミノ-3、 3'ージカルボキシジフェニルメタン等が例示される。 【10046】一般式(3)で示されるアミド系化合物の 系化合物の原料であるモノアミンと同一であり、同じく モノカルボン酸は一般式(2)で示されるアミド系化合

16

【0047】一般式(3)で表されるアミド系化合物の うち、より効果の高い化合物として、N-ベンゾイルグ ルタミン酸ジアニリド、3、5-ビス (N-シクロヘキ シルカルボニルアミノ)安息香酸シクロヘキシルアミド 等が例示される。

物の原料であるモノカルボン酸と同一である。

【0048】本発明で用いられるポリエチレン系樹脂と オルニチン、クレアチン、S-(カルボキシメチル)シ 20 は、エチレンを構成成分としてなる重合体であって、エ チレン単独重合体、エチレンと他のαーオレフィン類、 例えばプテンー1、ペンテンー1、4-メチルペンテン - 1. ヘキセン- 1、オクテン- 1等や酢酸ビニル等と の共重台体等が例示される。

【0049】ポリエチレン成分の密度、メルトフローレ ート(以下「MFR」と略記する。JIS K 721 ()-1976) は、その適用する成形方法、用途により 適宜選択され、通常、密度は0.91~0.97g/cm '程度、好ましくは(). 91~(). 94g/cm/程度であ 【0.045】芳香族ポリアミノカルボン酸としては、lpha 30 り、 ${
m MFR}$ は0、 $1\sim200 {
m g}/10<math>{
m 9}$ 程度、好ましく は0.5~100g/10分程度である。

> 【①①50】本発明に係るアミド系化合物の配合量は、 所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択する ことができるが、通常、ポリエチレン系樹脂100重置 部に対し0.001~5重量部程度。より好ましくは 0.01~2重量部程度である。0.001重量部未満 の場合には、所定の改質効果が得られにくく、5重量部 を越えて配合した場合には配合置に見合うだけの改質効 果が期待できず、実際的でないばかりか、不経済であっ 46 て、いずれの場合も好ましくない。

【0051】本発明に係る樹脂組成物には、必要に応じ て酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル 系化合物等)、 繋外線吸収剤 (ベンゾフェノン系化合 物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、熱安定剤、光安 定剤(ヒンダードアミン系化合物等)、帯電防止剤、ア ンチブロッキング剤、競燃剤、滑剤、有機・無機の顔 料、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼ オライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム。ガラ ス微維等)、発泡剤、エラストマー、加工助剤、造核剤

特闘平6-234890

17

きる。

【0052】かくして得られるポリエチレン組成物は、 成形性に優れ、強靭で、適明性に優れる。

【0053】本発明のポリエチレン組成物は、所定の成分を従来公知の混合装置(ヘンシェルミキザー、リボンブレンダー、バンバリミキサー等)を用いて混合した後、一軸或いは二軸の押出機等で溶融混線して製造され、得られた樹脂組成物は、各種容器、食器、台所用品、玩具、日用雑貨品、コンテナ、工業部品、自動車部品等の射出成形品、食料品、化粧品、化学薬品等の容器、灯油缶等の中空成形品、フィルム、ラミネート、シート、電線被覆等の絶縁材料、パイプ、延伸テープ、モノフィラメント等の制脂材料として好適であり、その目的とする製品に応じて射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形等の各種方法によって成形される。

[0054]

【実施例】以下、実施例及び比較例を揚げ、本発明を詳 しく説明する。尚、実施例における結晶化温度は下記の 方法に従って測定した。 18

【0055】樹脂組成物の調製:所定のポリエチレン1 00重量部に所定量のアミド系化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmをの一軸押出級でペレット化する。

【0056】結晶化温度の測定:上記で得られたペレットをプレス成形機で厚さ0.5mmのシートに成形し、そのシートの結晶化温度をJIS K 7121に導処して測定する。

【0057】実施例1~39

10 低圧法低密度ポリエチレン (密度=0.926g/c d.MFR=20g/10分、以下「樹脂1」という。)100重量部に所定のアミド系化合物を0.2重 置部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度を測定した。得られた結果を第1表に示す。

[0058]比較例1

制能1自体の結晶化温度を測定した。得られた結果を第 1表に示す。

【表1】

,	•	-	`	

特闘平6-234890	特関	平 6	3 –	2	3	4	8	9	0
-------------	----	-----	------------	---	---	---	---	---	---

	アミド系化合物	格晶化温度(で)	
1 函数以	・アンカン数ソンクロくキッティル	115	1 9
光路河 公	「アンガン数ガス(ひ)の・ジメサラアロリド)	1 1 5	
米地回 3	: アジビン骸ビス (2.6-ジエチルアニリド)	114	
実権例 4	(2.6	112	
安結成 5	, アジビン酸ビス (1ーナンチルアミド)	115	
实施例 6	. スペシン酸ビス (2, 4, 6ートリメチルグにリド)	115	
実施例 7	11. 4ーツクロくキサンジカルボン酸ジツクロくキツアリルド	114	
実施例 8	11.4-ツクロへキサンジカドボン酸ピス(2.6-ジメチドゲにリド)	114	
狀態例 9	,やーンゴコランジ節数ガス(2.4.6-トリメチヴアコリド)	114	
実施例10	ナレンタニ数ジンクロベンチやアミド	113	.1)
夹连例11	・アレンタル数ビス(nーブチルアミド)	113	
來施例12	一つ、6ーナンタワンジカジボン酸ジシクロヘキップチェド	113	
実施例13	、4.4. ーピンコロアジカルボン散ジンクロヘキッルアミド	112	
実能例14	4.4.-ジフェロルユーテルジカルボン飯ビス(ローオクチラアミド)	 	
戦権原15	日下のテトランクロベンチルアミド	116	
蚁植网16	日下のヴァランクロヘキンルアドド	118	
独隔到17	BTCテトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)	116	
奖能例18	SMSDチトランクロへキシテアボド	116	
实施到19	SMSDかトウ(シクロヘキンジメチジャル)		
実施例20	ス W S D サアップングラン・	114	20 101
突然例2.1	「TOAテトランクロヘキシルアミド	117	 -
実施例22	TDAテトラ (2ーメテルシクロヘキシルアミド)	116	6 -

【表2】

【0059】実施例40~45

高圧法低密度ポリエチレン(密度=0.9188/c 40 が、MFR=22g/10分、以下「樹脂2」という。)100重量部に第2表に示すアミド系化合物0.2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度を測定した。得られた結果を第2表に示す。【0060】比較例2 樹脂2自体の結晶化温度を測定した。得られた結果を第2表に示す。 【表3】 (13)

特闘平6-234890

24

*樹脂3自体の結晶化温度を測定した。得られた結果を第 3 表に示す。

比較例-2				87
34	2 9	19		
	部の表			
	アミド孫化合物		結局化温度 (*C.)	
'AMA'	アジピン酸ビス (1ーナフチルアミド)		116	1
実施例47 1.2. 実施例48 1.2.	、2、3、4ーブタンテトラガルボン酸テトラツクロくキッチアニド・2、3、3、4ーブタンテトラカルボン酸テトラ(2-メチトンクロくキップ	 *	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
(N)	SMSDテトランクロヘキンルアミド		114	
収施度50 TD4小 収整図51 TD4	TDAチトランクロヘキンルアミド TDAチトラ(2-メチルシクロヘキンルアミド)	,-	113	
1.000000000000000000000000000000000000			112	T

【0061】実施例46~51

高密度ポリエチレン(密度=0.967g/cd、MF R=6. 7g/10分、以下「樹脂3」という。) 10 0重量部に第3表に示すアミド系化合物0.2重量部を 40 添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度を測定した。 得られた結果を第3表に示す。

BTC サトシ (2 - メチケンクロヘキングレ

BTCチトランクロへキンルアミド

联始例40 夹施例4 实施例4、 毛施門 4 実施例4.

SMSDテトランクロヘキンルアニド

23

9 9 9 9 9 9 9 9 4 4 10 10 10

ーメヤラシクロヘキシラアルド)

布唱分词影

쐆

C1

採

[0062]比較例3

[0063]

【発明の効果】本発明に係るアミド系化合物を配合する ことにより、結晶性が大幅に改善されたポリエチレン系 樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 溝口 和昭

京都府京都市伏見区葭岛矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内

(72)発明者 定光 清

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内

(14)

特闘平6-234890

(72)発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内 (72) 発明者 北川 宏 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.